

由咪唑-4,5-二羧酸和 1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯配体构筑的一个三维镉(II)配位聚合物的合成、晶体结构及荧光性质

刘宏文 卢文贯*

(韶关学院化学系, 韶关 512005)

摘要: 以 2:2:1 物质的量比的 CdCl_2 、 H_3IDC (咪唑-4,5-二羧酸)和 bix (1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯)为原料,在水热条件下得到了 1 个新的三维层-柱状框架结构的配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bix})_{0.5}]_n$ (**1**),并通过元素分析、红外光谱、热重分析以及单晶 X-射线结构分析对其组成和结构进行了表征。单晶 X-射线结构分析表明,**1** 的晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, $a=1.155\ 30(17)\ \text{nm}$, $b=1.052\ 68(16)\text{nm}$, $c=1.198\ 71(18)\ \text{nm}$, $\beta=110.245(2)^\circ$, $V=1.367\ 8(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.873\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=756$,对于 2000 个可观测点($I>2\sigma(I)$),最终残差因子 $R_1=0.033\ 6$, $wR_2=0.091\ 1$ 。在 **1** 的晶体结构中,每个镉(II)离子的配位数为 6,处于扭曲的八面体配位环境中,每个 HIDC^{2-} 分别桥联 3 个镉(II)离子形成一种“砖墙”状的二维层结构,相邻的二维层之间通过 bix 的 2 个氮原子进一步连接形成三维层-柱状框架结构。化合物 **1** 的固体室温荧光测试结果表明,在波长为 392 nm 的光激发下于 465 nm 处出现强烈的荧光发射。

关键词: 镉配位聚合物; 晶体结构; 荧光性质

中图分类号: O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0152-05

Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Property of a New 3D Cd(II) Coordination Polymer Constructed from Imidazole-4,5-dicarboxylic Acid and 1,4-Bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene Ligands

LIU Hong-Wen LU Wen-Guan*

(Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan, Guangdong 512005, China)

Abstract: Reaction of H_3IDC (H_3IDC =imidazole-4,5-dicarboxylic acid), bix (bix =1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene) with CdCl_2 under hydrothermal condition, yielded a new 3D cadmium(II) coordination polymer $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bix})_{0.5}]_n$ (**1**), which was structurally characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermal gravimetric analysis, and single-crystal X-ray diffraction. X-ray diffraction crystal structural analysis reveals its crystallizes in monoclinic, space group $P2_1/n$ with $a=1.155\ 30(17)\ \text{nm}$, $b=1.052\ 68(16)\ \text{nm}$, $c=1.198\ 71(18)\ \text{nm}$, $\beta=110.245(2)^\circ$, $V=1.367\ 8(4)\ \text{nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.873\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=756$, the final $R_1=0.033\ 6$, and $wR_2=0.091\ 1$ for 2000 observed reflections with $I>2\sigma(I)$. In **1**, each Cd(II) ion is six-coordinated with a distorted octahedral coordination geometry, and each $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ acts as a bridge to bond three Cd(II) ions, leading to an infinite 2D brickwall-like network of $[\text{Cd}(\mu_3\text{-HIDC})]_n$, which are further linked through $\mu_2\text{-bix}$ to generate an infinite 3D layered-pillared framework architecture of $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bix})_{0.5}]_n$. Furthermore, the luminescent property of **1** was also investigated at room temperature in the solid state. CCDC: 772779.

Key words: Cd(II) coordination polymer; crystal structure; luminescent property

收稿日期:2010-07-08。收修改稿日期:2010-09-16。

广东省高等学校应用化学重点扶持学科资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn

0 引言

近年来,作为一种新型的功能分子基材料,金属-有机配位聚合物由于具有广泛的应用前景已经成为化学领域中的一个研究热点^[1-4]。在配位聚合物的设计和合成中,根据有机配体的几何形状和金属离子的配位构型,在一定程度上可以合理地设计出具有预期结构和特定功能的配位聚合物晶体材料^[5-6]。在配体选择方面,芳香类羧酸和氮杂环类羧酸配体由于其骨架比较稳定,羧基的配位能力强、配位模式灵活多变等优点广泛地受到了化学工作者的青睐^[5-29]。咪唑-4,5-二羧酸(imidazole-4,5-dicarboxylic acid, H₃IDC)配体中含有丰富的、配位能力强的、可以与不同金属离子配位的氮原子和氧原子,而且其配位模式灵活多变,与金属离子组装配位聚合物的研究也已引起了化学工作者的广泛兴趣^[19-29]。另一方面,如果将线型刚性有机二胺构筑基元,例如吡嗪、哌嗪或 4,4'-联吡啶等类配体引入到金属离子与 H₃IDC 体系的配位聚合物构筑中,往往能够组装得到很多结构新颖的配位聚合物^[25-29]。与吡嗪、哌嗪或 4,4'-联吡啶等刚性类配体不同的是,1,4-双(咪唑基-1-甲基)-苯(1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene, bix) 是一种非常重要的柔性双咪唑线型有机二胺类配体, bix 可以采用不同的顺式或反式构型与金属离子配位,并且由于空间效应的影响往往能组装得到很多穿插或非穿插结构的配位聚合物^[15-18]。我们选用 H₃IDC 作为构建基元与过渡金属离子反应,同时在反应体系中引入了 bix 第二配体,成功地获得了一系列结构新颖的二维和三维配位聚合物,并研究了部分化合物的热稳定性及荧光性质。这些化合物的设计和合成不仅丰富了 H₃IDC 的配位化学,同时也进一步加深认识线型有机二胺类配体在配位聚合物形成中的作用。本文将报道一个结构新颖的三维镉(II)配位聚合物[Cd(HIDC)(bix)_{0.5}]_n (1)的合成、晶体结构及荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

由浓 H₂SO₄ 和 K₂Cr₂O₇ 氧化苯并咪唑制得 H₃IDC, bix 则按文献^[30]的方法合成。其余试剂为市售分析纯,未经处理直接使用。Vario EL CHNS-O 元素分析仪; Nicolet 330 FTIR 红外光谱仪(4 000~370 cm⁻¹, KBr 压片法); Netzsch TG-209 热重分析仪(空气氛, 升温速率 10 °C·min⁻¹); Shimadzu RF-5301PC 荧光光谱仪。

1.2 配位聚合物 1 的合成

将 1.0 mmol CdCl₂·2.5H₂O(0.228 g), 1.0 mmol H₃IDC (0.156 g), 0.50 mmol bix (0.119 g) 和 8 mL 蒸馏水混合均匀,再用 25% Bu₄NOH 的甲醇溶液调节混合液的 pH 值接近 7, 然后装入 25 mL 内衬聚四氟乙烯不锈钢的反应釜内,于 170 °C 下恒温 3 d,然后以 5 °C·h⁻¹ 的速率降至室温,在釜底析出亮棕色的块状晶体,用蒸馏水洗涤,自然干燥,产率 21% (以 CdCl₂ 计)。基于 C₁₂H₉CdN₄O₄ 的元素分析实验值(%), 计算值): C 37.64(37.37), H 2.50(2.35), N 14.31(14.53)。主要的红外吸收峰($\bar{\nu}$, cm⁻¹): 3 433(w), 3 157(w), 1 677(m), 1 555(s), 1 468(s), 1 395(m), 1 240(m), 1 100(m), 665(m)。

1.3 晶体结构的测定

在 293(2) K 下,选取尺寸为 0.30 mm×0.28 mm×0.24 mm 的单晶在 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式在 2.11°< θ <26.00°范围内收集到 5 872 个衍射强度数据,2 609 个独立衍射点(R_{int} =0.041 5),其中 $I>2\sigma(I)$ 的可观测点为 2 000 个。晶体结构采用直接法解得,氢原子用理论加氢的方法得到。对全部非氢原子坐标及各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。所有的计算均使用 SHELXTL 程序完成。表 1 给出了配合物 1 的晶体学数据。

CCDC:772779。

表 1 配合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystal Structure Parameters of complex 1

Empirical formula	C ₁₂ H ₉ CdN ₄ O ₄	<i>b</i> / nm	1.052 68(16)
Formula weight	385.63	<i>c</i> / nm	1.198 71(18)
Crystal system	Monoclinic	β / (°)	110.245(2)
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Volume / nm ³	1.367 8(4)
<i>a</i> / nm	1.155 30(17)	<i>Z</i>	4

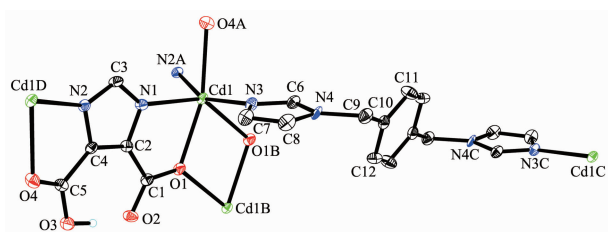
续表 1

$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.873	Data / restraints / parameters	2 609 / 0 / 191
$F(000)$	756	Goodness-of-fit on F^2	1.064
Absorption coefficient $\mu(\text{Mo } K\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.618	Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.033\ 6$, $wR_2=0.091\ 1$
Reflections collected / unique (R_{int})	5 872 / 2 609 (0.041 5)	R indices (all data)	$R_1=0.050\ 4$, $wR_2=0.112\ 9$
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	754 and -712
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

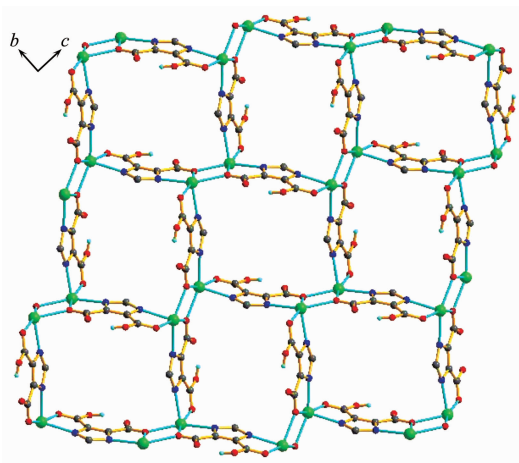
配位聚合物 $[\text{Cd}(\text{HIDC})(\text{bix})_{0.5}]_n$ (**1**)中镉(II)离子的配位环境图、二维砖墙状网络结构图和三维层-柱状结构图分别示于图 1、图 2 和图 3,部分键长及主



Symmetry codes: A: $-x+1/2, y+1/2, -z+5/2$; B: $-x, -y+2, -z+2$; C: $-x, -y+2, -z+1$; D: $-x+1/2, y-1/2, -z+5/2$; Thermal ellipsoids were drawn at the 30% level, and the hydrogen atoms were omitted for clarity except for those bonded to oxygen atoms of $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$.

图 1 在配合物 **1** 中镉(II)离子的配位环境和 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 及 $\mu_2\text{-bix}$ 配体的桥联模式图

Fig.1 Coordination environment of Cd(II) ion and bridging mode of $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ and $\mu_2\text{-bix}$ in complex **1**

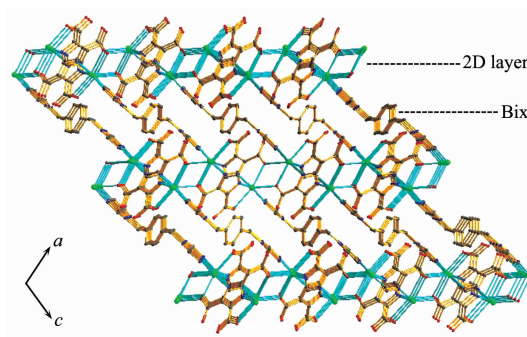


Hydrogen atoms were omitted for clarity except for those bonded to oxygen atoms of $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$.

图 2 配合物 **1** 的二维砖墙状网络结构图

Fig.2 2D brickwall-like layer structure of complex **1**

要键角列于表 2。



All hydrogen atoms were omitted for clarity

图 3 配合物 **1** 的三维层-柱结构图

Fig.3 3D layered-pillared structure of complex **1**

单晶结构分析结果表明,**1** 是 1 个基于 $\mu_2\text{-bix}$ 柱连接 $\text{Cd(II)}-\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 二维层的三维配位聚合物。在它的最小不对称结构单元中包含 1 个 Cd(II) 离子, 1 个 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 和 0.5 个 $\mu_2\text{-bix}$ 。在 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 中, 2 个羧基中的 C-O 键长呈现出明显的差异: C(1)-O(1) 和 C(1)-O(2) 均为 0.125 4(6) nm, 而 C(5)-O(3) 为 0.130 8(6) nm, C(5)-O(4) 为 0.120 9(6) nm, C(1) 所在羧基的离域程度远高于 C(5) 所在羧基的离域程度。如图 1 所示, Cd(II) 离子与 1 个来自 $\mu_2\text{-bix}$ 配体的氮原子 N(3)、2 个来自 2 个不同 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 配体的氮原子 N(1) 和 N(2A) 和 3 个来自 2 个不同 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 配体的羧基氧原子 O(1)、O(4A) 和 O(1B) 配位形成了配位数为 6 的扭曲八面体配位环境。Cd-N 键长为 Cd(1)-N(1) 0.231 5(4) nm, Cd(1)-N(2A) 0.225 0(4) nm 和 Cd(1)-N(3) 0.222 5(4) nm, Cd-O 键长为 Cd(1)-O(1) 0.238 5(4) nm, Cd(1)-O(4A) 0.243 1(4) nm 和 Cd(1)-O(1B) 0.237 5(3) nm。Cd-N 和 Cd-O 键长均正常范围内^[19,25,27-29]。沿 bc 平面, 每个 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 配体连接 3 个 Cd(II) 离子形成了一种“砖墙”状的二维层状结构 $[\text{Cd}(\mu_3\text{-HIDC})]_n$ (图 2), 每 1 块“砖”由 6 个镉(II)离子和 4 个 $\mu_3\text{-HIDC}^{2-}$ 配体组成。相邻的二维“砖墙”层 $[\text{Cd}(\mu_3\text{-HIDC})]_n$ 再通过反式 $\mu_2\text{-bix}$ 配体中的 2 个氮原子相互连接形成了一种层-柱状的三维框架结构

表 2 配合物 1 的部分键长及主要键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles (°) of complex 1

Cd(1)-N(3)	0.222 5(4)	Cd(1)-N(2A)	0.225 0(4)	Cd(1)-N(1)	0.231 5(4)
Cd(1)-O(1B)	0.237 5(3)	Cd(1)-O(1)	0.238 5(3)	Cd(1)-O(4A)	0.243 1(4)
C(1)-O(2)	0.125 4(6)	C(1)-O(1)	0.125 4(6)	C(5)-O(3)	0.130 8(6)
C(5)-O(4)	0.120 9(6)				
N(3)-Cd(1)-N(2A)	154.12(16)	N(1)-Cd(1)-O(1B)	140.11(13)	N(3)-Cd(1)-O(4A)	89.05(14)
N(3)-Cd(1)-N(1)	95.44(16)	N(3)-Cd(1)-O(1)	97.99(14)	N(2A)-Cd(1)-O(4A)	72.35(13)
N(2A)-Cd(1)-N(1)	103.69(15)	N(2A)-Cd(1)-O(1)	104.50(14)	N(1)-Cd(1)-O(4A)	94.68(14)
N(3)-Cd(1)-O(1B)	83.61(14)	N(1)-Cd(1)-O(1)	71.38(13)	O(1B)-Cd(1)-O(4A)	125.10(13)
N(2A)-Cd(1)-O(1B)	92.40(14)	O(1B)-Cd(1)-O(1)	69.31(14)	O(1)-Cd(1)-O(4A)	164.84(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: A: $-x+1/2, y+1/2, -z+5/2$; B: $-x, -y+2, -z+2$.

$[\text{Cd}(\mu_3\text{-HIDC})(\mu_2\text{-bix})_{0.5}]_n$ (图 3)。

2.2 热稳定性和荧光光谱分析

在空气氛下的热重分析结果(图 4)表明,化合物 1 在 330 °C 时才开始失重, 到达 450 °C 之前有 35.1% 的失重出现, 这可能是 $\mu_2\text{-bix}$ 配体逐渐分解。随着 $\mu_2\text{-bix}$ 配体的逐渐分解, 层-柱状的三维框架开始崩塌。当温度达到 580 °C 时, 配合物中的有机配体彻底分解完毕, 最终残余物为 CdO (实验值 33.2%, 理论值 33.3%)。

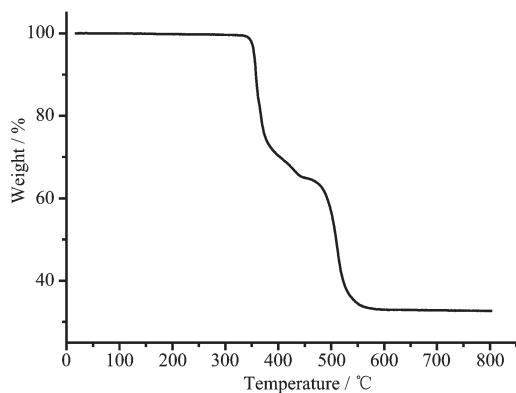


图 4 配合物 1 的热重分析图

Fig.4 Thermogravimetric analysis curve of complex 1

室温下, 化合物 1 在固态下的荧光光谱如图 5 所示。当在 397 nm 波长的光源下激发时, 化合物 1 在 465 nm 处出现荧光发射峰。H₃IDC 配体的荧光性质显示, 在 280~480 nm 范围激发时, 固态配体 H₃IDC 没有明显的荧光发射峰^[19,27-29], 而在室温下, 当用 255 nm 的光激发时, 固态 bix 配体在 423 nm 处出现明显的发射峰^[16]。因此, 化合物 1 在 465 nm 峰处出现的荧光发射峰可能应归属于自由配体 bix 内的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[15-17]。

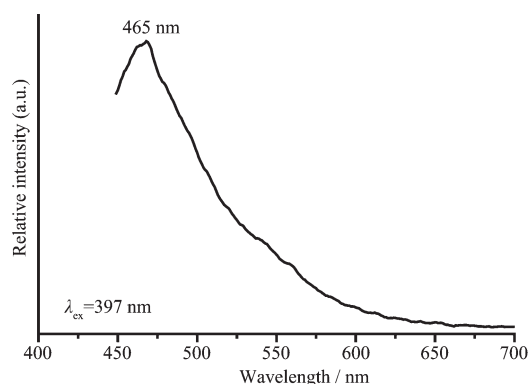


图 5 室温下配合物 1 的固体荧光光谱

Fig.5 Solid-state fluorescent emission spectrum of complex 1 at room temperature

参考文献:

- [1] MU Cui-Zhi(穆翠枝), XU Feng(徐峰), LEI Wei(雷威). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**(9):1345-1356
- [2] Bureekaew S, Shimomura S, Kitagawa S. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2008**,**9**:1-12
- [3] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, **38**:1450-1459
- [4] Suh M P, Cheon Y E, Lee E Y. *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, **252**:1007-1026
- [5] Rowsell J L C, Yaghi O M. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, **73**:3-14
- [6] Lin X, Jia J H, Zhao X B, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**,**45**:7359-7361
- [7] Zhao B, Chen X Y, Cheng P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**:15394-15395
- [8] He J H, Yu J H, Zhang Y T, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**: 9279-9282
- [9] Zhang L Y, Zhang J P, Lin Y Y, et al. *Cryst. Growth Des.*,

- 2006,6**:1685-1689
- [10]Chen B L, Yang Y, Zapata F, et al. *Adv. Mater.*, **2007,19**: 1693-1696
- [11]ZHANG Zhong-Qiang(张中强), HUANG Ru-Dan(黄如丹), XU Yan-Qing(许颜清), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008,29**(8): 528-1531
- [12]Chen B L, Wang L B, Xiao Y Q, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009,48**:500-503
- [13]LI Ya-Juan(李亚娟), LIANG Qing(梁青), SONG, Hui-Hua(宋会花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(4):725-729
- [14]YIN Hua(尹华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(5):893-899
- [15]Chu Q, Liu G X, Huang Y Q, et al. *Dalton Trans.*, **2007**: 4302-4311
- [16]Li S L, Lan Y Q, Ma J F, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**: 675-684
- [17]Wen L L, Li Y Z, Lu Z D, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006,6**: 530-537
- [18]YANG Xiao-Li(杨小丽), ZHANG Jun(张俊), LI Yi-Zhi(李志), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(3):374-378
- [19]Fang R Q, Zhang X M. *Inorg. Chem.*, **2006,45**:4801-4810
- [20]Sun Y Q, Yang G Y. *Dalton Trans.*, **2007**:3771-3781
- [21]Alkordi M H, Liu Y L, Larsen R W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008,130**:12639-12641
- [22]Liu Y L, Kravtsov V, Eddaoudi M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008,7**:8446-8448
- [24]Gurunatha K L, Uemura K, Maji T K. *Inorg. Chem.*, **2008**, **47**:6578-6580
- [25]Lu J Y, Ge Z H. *Inorg. Chim. Acta*, **2005,358**:828-833
- [26]Wang Y L, Yuan D Q, Bi W H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2005,5**:1849-1855
- [27]Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**:564-571
- [28]Lu W G, Gu J Z, Jiang L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008,8**: 192-199
- [29]Lu W G, Jiang L, Feng X L, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**:986-994
- [30]Dhal P K, Arnold F H. *Macromolecules*, **1992,25**:7051-7059